Ueber

einige neue

Seléncyan-Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der

philosophischen Doctorwürde

von

Johannes Neger,

aus Wöhrd bei Nürnberg.

ACAD
LUGD.BAT
BIBL.

Göttingen 1860,

Druck der Dieterichschen Universitäts-Buchdruckerei.

(W. Fr. Kästner).

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0118

Es ist eine bekannte Thatsache, dass bei der gegenseitigen Einwirkung von Schwefel auf Cyanalkalimetalle, Salze sich bilden, deren electronegativer Bestandtheil ein ganz eigenthümlicher Körper ist. Er besteht nehmlich aus Schwefel und Cyan, verhält sich aber durchaus nicht wie eine Schwefelverbindung des letzteren, sondern gerade wie dieses, überhaupt wie ein Salzbilder selbst. Er vereinigt sich mit Wasserstoff zu einer ziemlich starken Säure, mit Metallen zu Salzen von wohl ausgesprochenem Charakter, und alle diese Verbindungen sehen gerade so aus und besitzen ähnliche Eigenschaften wie die analogen Verbindungen derselben Grundstoffe mit Chlor, Brom oder Jod. Berzelius, der zuerst die Natur dieser Körper ausmittelte, hat ihn desswegen auch als ein sogenanntes zusammengesetztes Radical betrachtet, dem er wegen seiner Eigenschaft, mit Eisenoxydsalzen eine tief blutroth gefärbte Verbindung bilden, den Namen Rhodan verlieh.

Natürlich strebte man auch bald darnach, nachdem man sich über die Constitution dieses Körpers in seinen Verbindungen aufgeklärt hatte, diesen Salz-

bilder zu isoliren, und wenn dies auch bis heute noch nicht gelungen ist, indem auch die Körper, die von Lassaigne [1]) durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Cyanquecksilber, von H. Davy [2]) durch Erhitzen von Cyanquecksilber mit überschüssigem Schwefel, und von Kemp durch Einschliessen von flüssigem Cyan mit Schwefel in einer Glasröhre erhalten wurden, sehr wahrscheinlich das isolirte Rhodan nicht sind und jedenfalls noch näherer Untersuchungen bedürfen, so sind doch in Folge der zu diesem Zweck angestellten Versuche eine grosse Zahl neuer Körper an's Licht gerufen worden, welche durch die eigenthümliche Entstehungsweise, durch ihr Verhalten zu einander von dem ersten Augenblick ihrer Entdeckung an die Augen der Chemiker auf sich zogen. Es sei mir daher auch erlaubt, die wichtigsten Zersetzungsproducte der Schwefelcyanverbindungen, namentlich in Rücksicht auf die Versuche das Rhodan zu isoliren, in kurzen Umrissen vorzuführen.

Was zunächst die Existenz von Schwefelcyanverbindungen betrifft, so wurde dieselbe zuerst am Ende des vorigen Jahrhunderts von Buchholz, einige Jahre später auch von Rink bemerkt, sie suchten aber die Erscheinungen von einer gewissen Modification der Blausäure herzuleiten. Erst Porret 1808 und später Berzelius unterwarfen sie einer

---

1) Annal. de Chem. et Phys. 39; 197.

2) Gilberts Ann. 54; 384.

näheren Untersuchung, namentlich der letztere ermittelte die quantitative Zusammensetzung des Schwefelcyankaliums. Es trat nun auf's Neue eine Pause ein, aber vom Jahre 1820 an ungefähr datiren sich die ausführlichen Untersuchungen von Wöhler, Liebig, Völkel, Parnell u. v. A. über diesen Gegenstand, die aber doch immer noch nicht hinreichend waren, um die Verhältnisse, die alle dabei im Spiel sind, hinlänglich aufklären zu können.

Einige Zeit vorher hatte schon Grotthuss durch Kochen des Schwefelcyankaliums mit Salzsäure und chlorsaurem Kali eine gelbe Verbindung erhalten, die derselbe für Schwefel ansah, und darauf eine analytische Methode gegründet. Wöhler [1]) zeigte aber bald darauf, dass diese Substanz kein Schwefel sei, dass sie auf verschiedene Weise bei der Zersetzung von Schwefelcyanverbindungen entstehe, z. B. beim Fällen einer Rhodankaliumlösung mit Säuren, beim Erhitzen von Schwefelcyanquecksilber, auf dessen eigenthümliches Verhalten in der Hitze er auch aufmerksam machte u. s. w. Eine Analyse, die bald darauf von Liebig gemacht wurde, schien die Zusammensetzung $= C^2NS^2$ zu ergeben, und längere Zeit hindurch wurde dieser gelbe Körper für das Radical der Schwefelcyanverbindungen oder doch wenigstens für eine isomere Verbindung desselben betrachtet. Endlich stellte

---

1) Gilb. Ann. 69; 271.

sich aber durch die Untersuchungen Parnells[1]) heraus, dass dieser Körper eine andere, weit verwickeltere Zusammensetzung habe, namentlich auch ein Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff sich darin befinde, eine Behauptung, die Völkels[2]) auf Wöhlers Veranlassung kurz darauf folgende Untersuchungen zu bestätigen schienen. Nichts desto weniger war die Zusammensetzung dieses Körpers immer noch eine sehr unentschiedene; vorzüglich Liebig[3]) bezweifelte den Sauerstoffgehalt dieses Körpers aus dem Grunde, weil bei der trocknen Destillation desselben kein einziges sauerstoffhaltiges Product erhalten werde, obgleich auf seine Veranlassung hin von Gundlach und Bengiesser[4]) schon früher Versuche in dieser Hinsicht angestellt worden waren, die aber zu gleichen Resultaten führten. Ebensowenig wurde diese Streitfrage durch noch neuere Untersuchungen erledigt, der Sauerstoffgehalt wurde bald bestätigt, wie von Jamieson[5]), bald in Abrede gestellt, wie von Laurent und Gerhardt[6]), welche eine auch unter dem Microscop rein erscheinende und stark getrocknete Substanz der Analyse unterwarfen. Seinen

---

1) Annal. de Chem. et Pharm. 39; 198.
2) — — — 43; 74.
3) — — — 50; 237.
4) — — — 39; 212.
5) — — — 59; 339.
6) Annal. de Chim. et Phys. 19; 98.

neuesten Untersuchungen zufolge schliesst sich indess Völkel [1]) auch an die Ansicht der französischen Chemiker an und behauptet, dass der Körper im reinen Zustande völlig frei von Sauerstoff sei, und seine Formel = Cy^3HS^6.

Trotz aller dieser Untersuchungen ist man nun doch kaum über etwas Anderes einig geworden, als darüber, dass diese durch die Wirkung des Chlors auf Schwefelcyankalium entstehende Substanz nicht das Rhodan ist, im Uebrigen aber ein Product, das je nach der langsamen oder raschen Einwirkung des Chlors, je nach dem, ob die Lösung concentrirt oder verdünnt (aus sehr verdünnten Lösungen wird nichts gefällt), warm oder kalt ist, von ausserordentlich variabler Zusammensetzung oder mindestens mit den verschiedenartigsten Gemengen erfüllt ist.

Früher schon wurde aber auch auf anderem Wege das Rhodan zu isoliren versucht, z. B. von Wöhler auf die schon oben angegebene Weise durch Erhitzen des Schwefelcyanquecksilbers, von Liebig [2]) durch Schmelzen von Schwefelcyankalium in einem Chlorstrome. Auch hiebei entstand eine Anzahl neuer Producte, wie Mellon, Melam, Ammelin, Melamin u. s. f. deren ich, da sie zu der von mir unternommenen Arbeit in keiner weiteren Beziehung stehen, nur erwähnen will. Ebenso wurde auch der gelbe Niederschlag, den Säuren in Rhodanmetalllösungeu

1) Annal. der Chem. und Pharm. 89; 125.

2) — — — 10; 1.

hervorbringen, von Völkel und Woskresensky für einen von dem sogenannten Pseudoschwefelcyan verschiedenen Körper erkannt und wegen seiner Zusammensetzung = $Cy^2 H^2 S^6$ Ueberschwefelblausäure genannt.

Was nun schliesslich die Constitution dieser Körper selbst betrifft, so sind zwar jetzt noch die meisten Chemiker der Ansicht, dass die Schwefelblausäure und die Schwefelcyanmetalle die Verbindungen eines hypothetischen Radicales des Rhodans = $C^2 N S^2$ seien. Einige aber, besonders Völkel, betrachten z. B. das Schwefelcyankalium als cyansaures Kali, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt sey, nehmen also kein eigenes Radical an. Obwohl sich auch nach dieser Annahme alle Erscheinungen erklären lassen, so spricht doch, wie ich glaube, vorzüglich ein Umstand gegen dieselbe. Nach Völkels Ansicht wäre die Rhodanwasserstoffsäure ein mit Schwefelwasserstoff gepaartes Schwefelcyan anderer Art und entspräche dem Cyansäurehydrat, $Cy H S^2$ = Cy S, H S, während sie doch eine weit stärkere Säure als jener ist. Hat man doch auch bei den Verbindungen des Cyans mit Eisen aus gleicher Ursache sich genöthigt gesehen, ein Ferrocyan anzunehmen, da es unwahrscheinlich erschien, dass die schwache Blausäure mit dem neutralen Cyaneisen verbunden, einen so stark saueren Körper, wie die Ferrocyanwasserstoffsäure geben sollte.

Wie dem auch sey, das Interesse an den Schwe-

felcyanverbindungen wurde dadurch noch gesteigert, dass es auch gelang, durch Erhitzen von Blutlaugensalz mit Selen ein Selencyankalium darzustellen, das mit dem Rhodankalium ganz ähnliche Eigenschaften hatte. Wie dieses war es an der Luft zerfliesslich, krystallisirte nur aus weingeistiger Lösung, und gab mit Metalloxydlösungen vermischt, eine Reihe von Niederschlägen, welche im Allgemeinen dieselben Eigenschaften besassen, nur weit leichter zersetzbar waren. Namentlich färben die Selencyanverbindungen die Eisenoxydlösungen auch momentan blutroth, die Verbindung zersetzt sich aber fast augenblicklich in Eisenoxydhydrat, Selen und freie Blausäure; auch gibt die Lösung des Selencyankaliums mit Säuren vermischt keinen Niederschlag von Ueberselenblausäure oder einem derartigen Körper, sondern es fällt nur Selen nieder unter Entwicklung von Blausäure, ebenso sollte auch Chlor unter Chlorcyanentwicklung nur Selen daraus niederschlagen.

Diese Beobachtungen waren fast die einzigen, die innerhalb eines ziemlich langen Zeitraums von Berzelius [1]), Crookes [2]) und Lassaigne [3]) in Bezug auf dieses Selensalz gemacht wurden; die grosse Seltenheit des Selens mochte dies auch wohl entschuldigen. Als aber vor einigen Jahren in dem Hüttenrauche der Mansfeld'schen Kupferöfen eine ziem-

1) Schweigg. 31. 60.

2) Annal. der Chem. und Pharm. 78. 177.

3) Journ. Chim. médic. 16; 618.

lich reichhaltige Quelle von Selen aufgefunden war, wurde neben vielen andern, namentlich aus dem hiesigen Laboratorium hervorgegangenen Untersuchungen über Selenverbindungen auch die über Selencyanverbindungen wieder aufgenommen, und Herr Kypke stellte ebenfalls im hiesigen Laboratorium einige sehr interessante Versuche über die Einwirkung des Chlors auf Selencyankalium dar. Leider wurde er nach kurzer Zeit verhindert, die Arbeit fortzusetzen, Herr Prof. Wöhler aber hatte die Güte, mir dieselbe bald darauf zu übertragen. Wenn nun gleich zu befürchten stand, dass die vielen Zersetzungsproducte, welche man schon beim Rhodankalium erhält, auch hier in analoger Weise auftreten würden, und noch schwieriger in die Gewalt zu bekommen sein würden, so scheint es doch, als wenn dies hier nicht der Fall ist. Im Gegentheil scheint die leichtere Zersetzbarkeit der Selencyanverbindungen sogar ein Grund zu sein, dass nicht so viele complicirt zusammengesetzte Verbindungen sich neben einander bilden; ich habe immer nur der Hauptsache nach zwei von einander leicht zu unterscheidende Zersetzungsproducte erhalten, die aber allerdings so leicht durch äussere Einflüsse in einander übergehen, dass es schwierig und mir bisher nicht gelungen ist, sie völlig getrennt von einander zu erhalten. Ich erlaube mir nun im Folgenden, die gewonnenen Resultate einer hohen philosophischen Facultät als Dissertation vorzulegen, und ergreife gerne

hiebei die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Wöhler, auch öffentlich meinen herzlichen Dank für die gütige Theilnahme, die mir derselbe nicht nur bei dieser Arbeit, sondern auch überhaupt während meiner ganzen Studienzeit an hiesiger Universität bezeigt hat, auszusprechen.

Leider haben indess verschiedene Umstände diese Arbeit zu einer immer noch sehr unvollständigen und lückenhaften gemacht; die leichte Zersetzbarkeit der entstehenden Körper, die doch nur verhältnissmässig geringen Mengen von Material und besonders Mangel an Zeit mögen es entschuldigen, wenn ich in dem Folgenden Beobachtungen vorlege, die, wenn auch neu, doch nicht zum vollendeten Abschluss gebracht sind, die ich aber hoffe später weiter verfolgen zu können.

I. PRODUCTE VON DER EINWIRKUNG DES CHLORS AUF SELENCYANKALIUM-LÖSUNG.

Leitet man Chlor im langsamen Strome durch eine ziemlich concentrirte Selencyankaliumlösung, die man sich am besten nach der Wiggers'schen Methode durch Auflösen von rothem kalt gefällten Selen in reiner Cyankaliumlösung bereitet hat, so scheidet sich zuerst ein gelblichrother pulveriger Niederschlag aus, der aber anfangs immer gleich wieder verschwindet. Sobald er aber bleibend wird, nimmt die Flüssigkeit eine sauere Reaction an, und allmählig tritt er in solcher Menge auf, dass die Masse ganz dicktlüssig wird. Der Niederschlag wird allmählig dunkler, roth und krystallinisch und die grösseren Krystalle besitzen, besonders wenn sie langsam gebildet sind, neben der ihnen zugehörigen rothen Farbe einen schönen blauen Schiller. Bei der fortgesetzten Einwirkung von Chlor wird der Niederschlag allmählig heller gefärbt, die Lösung wird wieder dünntlüssiger, und nach kurzer Zeit ist Alles in ein schwefelgelbes Pulver verwandelt, das bei einer bestimmten Concentration ebenfalls

krystallinisch ist. Bei dieser Operation erwärmt sich der Kolben, in dem sich die Selencyankaliumlösung befindet, bedeutend, so dass es gut ist, ihn abzukühlen, auch muss die Arbeit im Freien vorgenommen werden, denn namentlich beim Verwandeln der rothen Substanz in die schwefelgelbe tritt starke Gasentwicklung ein, und vorzüglich Chlorcyan, durch seinen scharfen, die Augen zu Thränen reizenden Geruch ist leicht zu erkennen. Bei noch weiterer Einwirkung von Chlor wird der Niederschlag zunächst wieder roth, indem Selen abgeschieden und dieses allmählig gelöst wird, oder bei stärkerer Verdünnung wird gleich Alles gelöst. Diese Lösung enthält aber dann immer noch unzersetztes Cyan oder andere von ihm stammende ähnliche Substanzen, welche beim Abdampfen derselben nicht nur das aufgelöste Selen reduciren, sondern sogar Selenwasserstoff bilden. Aus sehr verdünnten Selencyankaliumlösungen fällt jedoch Chlor entweder Selen, wie Lassaigne bereits angiebt, oder es wird Alles allmählig in Selensäure, Cyansäure, die aber dann wieder weiter zersetzt wird, und andere Producte verwandelt.

Dieser rothe krystallinische Körper ist, wie schon zu vermuthen war, ebensowenig wie der gelbe, eine Chlorverbindung, er entsteht vielmehr bei der Einwirkung oxydirender Substanzen auf Selencyankaliumlösung überhaupt, und wird auch durch Salpetersäure, Untersalpetersäure, selbst durch den

Sauerstoff der atmosphärischen Luft hervorgebracht, wie ich mich mehrmals zu überzeugen Gelegenheit hatte, wenn ein Tropfen der Lösung an einem Glasrande hängen geblieben war. Derselbe war immer nach kurzer Zeit mit rother Farbe und blauem Schiller eingetrocknet, freilich wurde er bald wieder weiter zersetzt. Durch Jod hat er sich indess nicht hervorbringen lassen.

Uebrigens ist dieser Niederschlag bei gleichzeitiger Einwirkung von Wasser und Luft sehr leicht zersetzlich. Beim Abfiltriren bereits, namentlich beim Auswaschen, zersetzt er sich mit ungemeiner Schnelligkeit und verbreitet einen pestilentialischen Geruch nach Selen, indem er dabei verschiedene Farben, besonders schwarze und gelbe annimmt. Derselbe Geruch tritt auch in geringerer Menge auf, wenn Selencyankaliumlösung mit den Händen in Berührung kommt, indem dieselben dabei zugleich roth gefärbt werden. Es ist daher nicht möglich, den Körper auf diesem Wege rein zu erhalten, man muss ihn nur möglichst schnell abfiltriren, etwas auswaschen und ihn zunächst zwischen Fliesspapier, dann über Schwefelsäure trocknen. Die auf diese Weise völlig getrocknete Substanz besitzt dann folgende Eigenschaften:

In trockener Luft ist sie haltbar, und, wie es scheint, auch geruchlos, in feuchter aber zieht sie allmählig Wasser an, und wird unter Entwicklung des oben erwähnten Geruches gelb und schwarz.

Von Wasser wird sie unter Abscheidung von Selen zersetzt, doch geht zugleich durch die Einwirkung der Atmosphäre eine Oxydation vor sich, die sich auch durch eine momentane Gelbfärbung der Substanz kund giebt.

In Aether löst sie sich unverändert und fast vollständig auf. Die geringe Menge ungelöster Substanz ist auf Rechnung der Lufteinwirkung zu setzen. Die Lösung besitzt eine schön gelbrothe Farbe, und hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers an der Luft prachtvolle rothe Krystalle mit blauem Schiller. Es ist indessen nicht leicht, grössere Mengen von Krystallen auf diesem Wege zu erhalten. Einestheils ist Luftzutritt möglichst zu beschränken, sonst tritt unterdessen Zersetzung ein und man erhält gelbe Krystallnadeln, anderntheils aber zieht sich auch, wenn der Aether im Wasserbade abdestillirt wird, die bis zu einem gewissen Grade concentrirte Lösung an den Wänden des Gefässes in die Höhe, zersetzt sich da zum Theil durch Einwirkung der Wärme, beim Erkalten aber bekommt man doch nur geringe Mengen allerdings sehr schöner Krystalle. Als ich aber, um Zersetzungen möglichst vorzubeugen, durch Chlorcalcium entwässerten Aether als Lösungsmittel anwenden wollte, ergab es sich, dass sich keine Spur der Substanz löste; augenblicklich geschah dies jedoch, als ich nur ein paar Tropfen Wasser zusetzte. Um daher grössere Mengen und grössere

Krystalle zu erhalten, muss man die möglichst concentrirte Lösung nach dem Erkalten in ein Becherglas bringen (in einer Krystallisirschale findet wegen des starken sich Hinaufziehens der ätherischen Lösung an den Wänden leicht Verlust statt) und den Rest über Schwefelsäure, wo möglich im luftleeren Raume, verdunsten lassen.

Weingeist löst die Substanz in weit reichlicherem Maasse wie Aether (die Lösungsfähigkeit der Flüssigkeiten scheint fast mit ihrem Wassergehalte zusammenzuhängen), die Lösung kann aber eben wegen ihres grösseren Wassergehaltes kaum erwärmt werden, ohne dass Zersetzung eintritt, wenn man daher Krystalle daraus erhalten will, muss man sie, wie sie ist, über Schwefelsäure abdunsten. Sehr brauchbar scheint indess, wie ich aber erst am Ende meiner Untersuchungen wahrnahm, eine Mischung von Aether und Weingeist zu sein; in beiden Fällen aber bilden sich neben den rothen Krystallen geringe Mengen einer stark riechenden Verbindung, welche vielleicht Selencyanäthyl ist, und denselben einen sehr unangenehmen penetranten Geruch mittheilt. Die Krystalle scheinen rechtwinklige Prismen zu sein.

Schwefelkohlenstoff und Chloroform sind so gut wie ohne Einwirkung auf diesen Körper. Auch nach langem Stehen hinterliess der erstere nach dem Abdunsten einen so geringen rothen Rück-

stand, dass sich nicht einmal entscheiden liess, ob derselbe diese Verbindung oder Selen war.

Salzsäure scheidet Selen daraus ab; Salpetersäure verwandelt sie zunächst in die gelbe Substanz, bei einem Ueberschusse derselben erfolgt allmählig völlige Lösung, in gleicher Weise wirken auch unterchlorigsaure Alkalien; concentrirte Schwefelsäure bewirkt dagegen augenblicklich eine starke Blausäureentwicklung unter Abscheidung von Selen, das sich aber in der überschüssigen Schwefelsäure zum Theil wieder löst.

In Kali und Ammoniak löst sie sich scheinbar ohne Zersetzung, beim Uebersättigen der Lösung mit einer Säure scheidet sich unter Entwicklung von Blausäure Selen ab, auch giebt sich beim Zusatz von Eisenchloridlösung ein Gehalt von Selencyankalium zu erkennen. Gleiche Reactionen zeigt auch eine Lösung der Substanz in Cyankalium.

Ich will hiebei erwähnen, dass man die Reaction der Selenblausäure auf Eisenlösung nur bei einer sehr starken Verdünnung der Flüssigkeiten mit Gewissheit erkennen kann, sie erscheint dann in Gestalt einer rothvioletten Färbung, die sich einige Secunden ganz gut hält, dann aber missfarbig wird und Selen und Eisenoxydhydrat abscheidet, während bei concentrirteren Lösungen diese Zersetzung fast augenblicklich erfolgt.

Beim Erhitzen in einem Probirröhrchen zersetzt

sie sich bei niederer Temperatur, ohne aber dabei bestimmt characterisirte Sublimationsproducte zu geben.

Ausserdem versuchte ich die alkoholische Lösung dieser rothen Substanz noch mit einigen Salzlösungen zusammenzubringen und erhielt dabei folgende Reactionen:

Mit Eisenchlorid eine momentane, tief blutrothe Färbung, der aber fast augenblickliche Selenabscheidung folgte; mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen braunen, mit essigsaurem Bleioxyd, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid weisse, namentlich bei Zutritt der Luft leicht veränderliche Niederschläge. Auch mit Schwefelammonium entstand ein weisser, im Ueberschuss beider Flüssigkeiten löslicher Niederschlag.

Was nun die Zusammensetzung dieses Körpers betrifft, so wäre es seiner Entstehungsweise zufolge nicht unwahrscheinlich, dass er die dem Pseudoschwefelcyan entsprechende Selenverbindung sei, obwohl er kein sonderlich analoges Verhalten zeigt. Jenes ist bekanntlich ein gelbes, in Wasser, Alcohol und Aether unlösliches Pulver, löslich in concentrirter Schwefelsäure, schwierig in Kalilauge, und gibt beim Erhitzen für sich u. a. namentlich Schwefelkohlenstoff. Dass er Selen, Cyan und Wasserstoff enthält, ist wenigstens gewiss. Ich versuchte desshalb diesen Körper einer Analyse zu

unterwerfen, namentlich zunächst seinen Selengehalt zu bestimmen, um so mehr als er der einzige war, den ich, den Geruch abgerechnet, in grösserer Menge rein erhalten konnte. Es lag am nächsten, ihn in überschüssiger Salpetersäure zu lösen, diese dann durch Salzsäure zu entfernen, und das Selen durch ein schwefligsaures Salz zu fällen. Bei der Ausführung ergab sich aber, dass es auch durch anhaltendes Kochen der Substanz mit Salpetersäure nicht gelang, alles Cyan zu zerstören, denn mit den Salzsäuredämpfen trat beim Concentriren auch Selenwasserstoff auf und Selen schied sich ab. Ein Versuch, statt dessen chlorsaures Kali und Salzsäure anzuwenden, hatte keinen besseren Erfolg, und andere Methoden ausfindig zu machen, dazu reichte die mir noch übrige Zeit nicht aus. Die Zusammensetzung dieses Körpers zu erforschen, muss daher künftigen Untersuchungen überlassen bleiben, wäre aber deshalb sehr interessant, weil man vielleicht einen Anhaltspunkt für die Zusammensetzung des Pseudoschwefelcyans dadurch bekommen könnte.

Ich gehe nun zu dem zweiten Körper über, der sich unter dem Einflusse des Chlor's auf das Selencyankalium bildet. Diese gelbe Substanz ist ebenfalls bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasser und Luft leicht zersetzlich, indem sie Selen abscheidet. Sie zeigt aber dabei zuweilen ein eigenthümliches von unbekannten Ursachen abhängiges Verhalten.

So wurde von zwei Portionen, die ich nebeneinander auf dem Filter hatte, die eine fast gar nicht, selbst nicht nach Verlauf von mehreren Stunden, die andere fast augenblicklich sehr stark auf der Oberfläche geröthet. Völlig rein lässt sie sich aber niemals erhalten, man muss auch hier wie bei der rothen Substanz verfahren und den Niederschlag erst zwischen Filtrirpapier, dann über Schwefelsäure trocknen. Wenn man das Filtrat längere Zeit stehen lässt, so scheidet sich noch ein Theil dieser Substanz in krystallinischen Schüppchen ab.

Die auf diese Weise erhaltene Substanz ist ein stark abfärbendes gelbes, mit blossem Auge betrachtet, unkrystallinisches Pulver, das denselben unangenehmen Geruch besitzt, wie die vorige Substanz.

In trockner Luft hält sie sich, in feuchter wird sie zunächst roth, dann schwarz von ausgeschiedenem Selen. Von Wasser wird ein rothes Pulver (Selen) ausgeschieden, das beim Erwärmen wieder zu verschwinden scheint; plötzlich aber tritt unter stärkerer Selenabscheidung der Geruch nach Blausäure auf.

Von Salzsäure wird Selen ausgeschieden, concentrirte Schwefelsäure löst die Substanz mit gelblichgrüner Farbe, beim Verdünnen mit Wasser schlägt sich Selen daraus nieder, Salpetersäure bewirkt, wie schon zu vermuthen war, eine völlige Auflösung.

Kaustische Alkalien scheiden etwas Selen ab, die überstehende Flüssigkeit besitzt die Reactionen der Selencyanmetalle, Cyankalium löst sie völlig.

Alcohol löst sie mit gelber Farbe auf, unter Abscheidung eines anfangs rothen, bald schwarzwerdenden Pulvers. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit hinterläst beim Verdunsten auf einem Uhrglase gelbe Krystallnadeln.

Aether löst die Substanz gleichfalls, sogar noch weit reichlicher, hinterlässt aber auch ein rothes, schwarzwerdendes Pulver; sowohl diese als die alcoholische Lösung reagiren schwach sauer, und die aus beiden erhaltenen gelben Krystallnadeln besitzen denselben unangenehmen Geruch, wie die auf gleiche Weise erhaltenen rothen Krystalle.

Es war nun zunächst zu untersuchen, ob diese gelben Krystalle mit der gelben Substanz identisch waren, und ich stellte desshalb verschiedene Versuche an, von denen folgende vier wohl entscheidend sein mögen.

1) Die gelben Krystalle und die gelbe Substanz zersetzen sich beim Erhitzen bei der gleichen Temperatur in dieselben Producte;

2) Mit kaustischer Natronlauge übergossen geben beide unter Selenabscheidung Selencyankalium.

3) Hinterlassen auch die gelben Krystallnadeln, wenn sie mit feuchter Luft in Berührung gekommen

waren, beim Wiederauflösen einen schwarzen Rückstand von denselben Eigenschaften;

4) Erscheinen anderseits zuweilen ohne Abscheidung des schwarzen Pulvers die gelben Krystallnadeln aus der ätherischen Lösung der rothen Substanz.

Es können daher wohl beide als identisch angesehen werden.

Zur Darstellung dieser gelben Krystalle, resp. also zur Reinigung der gelben Substanz durch Aether gibt Kypke folgende Methode an.

Man zieht die gelbe Substanz mit Aether aus, giesst die gelbe Lösung von dem schwarzen Rückstande ab, und lässt sie noch ein paar Tage stehen, während dessen sich noch etwas von der schwarzen Masse absondert. Alsdann destillirt man den Aether im Wasserbade ab, bis sich gelbe Krystallnadeln ausscheiden. Man lässt hierauf bei möglichstem Luftabschluss erkalten, und bekommt eine ansehnliche Menge von Krystallnadeln, die auch über Schwefelsäure zu trocknen sind. Die concentrirte Flüssigkeit in Krystallisirschalen zu giessen, ist nicht rathsam, einmal, weil dieselbe bei Luftzutritt leicht zersetzt wird, dann auch, weil die ätherische Lösung sich stark an den Wänden des Gefässes hinaufzieht und leicht dieselben übersteigt.

Es ist mir jedoch nicht gelungen, weder auf diese, noch auf irgend eine andere Weise diese gelben Krystalle vollkommen rein zu erhalten. Be-

sonders schwierig ist es, die Krystalle völlig trocken mit der Luft in Berührung zu bringen, denn im feuchten Zustande werden sie schnell geröthet und hinterlassen dann beim Auflösen in Aether auf's Neue einen schwarzen Rückstand. Macht man aber den Versuch, den Rest des Aethers durch trocknes Wasserstoffgas zu entfernen, so wird diese concentrirte Lösung langsam schon bei gewöhnlicher, heftig aber bei nur etwas erhöhter Temperatur anderweitig zersetzt, Blausäure entwickelt sich, der Geruch der Aethylverbindung tritt ebenfalls stärker hervor und die Flüssigkeit erstarrt plötzlich zu einer rothbraunen krystallinischen, blauen Schiller zeigenden Masse.

Diese kann dann durch erneuten Zusatz von Aether leicht umkrystallisirt und gereinigt werden, und es ergibt sich aus ihren Reactionen, dass sie mit den oben beschriebenen Krystallen identisch ist, was sich namentlich daraus beweisen lässt, dass sie durch Chlor, Salpetersäure u. s. f. wieder in die gelbe Verbindung übergeführt werden kann. Auch besitzen die Krystalle dieselbe Form.

Obwohl mir, wie hieraus erhellt, es auch von dieser gelben Substanz nicht möglich war, die Zusammensetzung direct zu bestimmen, so erscheint es dennoch äusserst wahrscheinlich, dass dieselbe Ueberselenblausäure ist. Dafür spricht ihr der Ueberschwefelblausäure fast völlig analoges

Verhalten, ihre Löslichkeit in Alcohol und Aether, und dass sie in gelben Nadeln daraus krystallisirt, namentlich aber die Erscheinungen, die beim Zusammenbringen derselben mit Alkalien auftreten.

Indessen erscheint es doch sonderbar, dass die Ueberselenblausäure gerade auf diesem Wege entstehen sollte, während die entsprechende Schwefelverbindung bekanntermassen durch Einwirkung starker Säuren auf Schwefelcyankalium entsteht. Wird ja doch selbst die Bildung der Ueberschwefelblausäure bei der Darstellung des Pseudoschwefelcyans nur dem Umstande zugeschrieben, dass die durch das Einleiten von Chlor gebildete Salzsäure auch hier auf noch unzersetztes Schwefelcyankalium wirke, und dadurch die Entstehung dieses Körpers veranlasst werde. Wie oben erwähnt, hat aber schon Lassaigne gezeigt, dass beim Vermischen einer Selencyankaliumlösung mit Säuren die Selenblausäure geradezu in Selen und Blausäure zerlegt wird, eine Angabe, von deren Richtigkeit ich mich bald überzeugte. Da es aber doch leicht sein konnte, dass die Ueberselenblausäure auf diesem Wege zwar momentan gebildet, aber durch die anwesende Wassermenge wieder zersetzt worden war, so versuchte ich sowohl auf trocknes Selencyankalium, als auf eine mit gesättigter Chlorkaliumlösung vermischte Lösung desselben ziemlich concentrirte Salzsäure wirken zu lassen, aber auch

in diesen Fällen schied sich nur Selen unter Blausäureentwickelung ab und die Entstehung der Ueberselenblausäure auf diesem Wege lässt sich nicht weiter erklären.

Bekanntlich gibt die Ueberschwefelblausäure mit Metallsalzen vermischt gelbe Niederschläge von sog. Xanthanmetallen. Ich versuchte daher auch mittelst der alcoholischen Lösung dieser Substanz analoge Selenverbindungen darzustellen, unterlasse es aber, die einzelnen Versuche aufzuzählen, da sie doch alle misslangen, und nur einen Niederschlag von Selen, dem zuweilen auch der eines Cyan- oder Selencyanmetalles beigemengt war, gaben. Mit Eisenchloridlösung aber zusammengebracht gibt sie keine rothe Färbung.

Wie erwähnt, bleibt beim Auflösen der gelben Substanz in Alcohol oder Aether fast immer ein schwarzer Rückstand. Derselbe geht, wie ich mich allmählig überzeugt habe, nie aus der gelben Substanz selbst, sondern immer nur aus den durch Luftzutritt und die dadurch bewirkte Oxydation veränderten Theilen derselben hervor und besteht der Hauptsache nach jedenfalls aus Selen, wenn er nicht sogar völlig daraus besteht, indem ich wenigstens nie mit Gewissheit etwas anderes darin nachweisen konnte.

In trocknem Zustande ist er durchaus nicht rein schwarz, sondern von einer stark ins Röth-

liche fallenden bald helleren, bald dunkleren Farbe. Beim Erhitzen in einem Rohre wird er dunkler, dichter, schmilzt endlich und gibt dabei nur ganz geringe Mengen von Sublimationsproducten, die vielleicht nur aus etwas seleniger Säure bestehen. Von Salzsäure wird er nicht angegriffen, von Salpetersäure und von Königswasser wird er ziemlich leicht und vollständig gelöst, besonders beim Erwärmen, concentrirte Schwefelsäure löst ihn ebenfalls, die Lösung in Wasser gegossen scheidet Selen ab, und weder so noch nach dem Neutralisiren der Flüssigkeit lässt sich in derselben ein Gehalt an Cyan oder Selencyan nachweisen.

Von Alkalien wird er langsam besonders beim Erwärmen unter Bildung von Selenmetallen aufgenommen, Cyankalium aber löst ihn leicht und vollständig, und die Lösung gibt sich durch ihre Reactionen als Selencyankaliumlösung zu erkennen. Von Wasser, natürlich auch von Alcohol und Aether, wird er nicht aufgenommen.

II. EINWIRKUNG DER WÄRME AUF ÜBERSELENBLAUSÄURE.

Wenn man die, also wahrscheinlich aus Ueberselenblausäure bestehende gelbe Substanz oder gel-

ben Krystalle vollständig über Schwefelsäure austrocknen lässt, und sie dann, um Lufteinwirkung möglichst abzuhalten, in einem langsamen Strome von Kohlensäure oder Wasserstoffgas in einer Glasröhre vorsichtig erhitzt, so schmilzt dieselbe bei 130°, geräth in ein starkes plötzliches Aufwallen und es entwickeln sich weisse Dämpfe in ziemlicher Menge, welche sich als kleine, farblose oder weisse, stark lichtbrechende und desshalb in allen Farben schillernde rhombische Blättchen an einer kälteren Stelle des Rohrs verdichten. Diese Krystallblättchen schmelzen unverändert bei gelinder Wärme, lassen sich leicht umsublimiren, werden aber dabei immer weniger, und zersetzen sich namentlich bei Luftzutritt und übermässiger Hitze sehr leicht unter Bräunung. Die gelbe Substanz muss aber dabei völlig wasserfrei sein, sonst erhält man statt dieser Krystallblättchen kohlensaures Ammoniak als Sublimationsproduct.

Die nähere Untersuchung dieses Körpers würde jedenfalls zu den interessantesten Resultaten führen, indem derselbe seiner Entstehungsweise und seinen Eigenschaften zufolge wahrscheinlich Selenkohlenstoff ist. Die Ausbeute aber, die man durch Erhitzen der gelben Substanz erhält, ist eine nur sehr geringe, und die vielen Versuche, die ich anstellte, den Körper auch auf anderen Wegen darzustellen, gaben alle keine günstigen Resultate.

Dass er beim Erhitzen der rothen Substanz nicht entsteht, mag schon aus dem oben Gesagten hervorgehen. Ich versuchte ihn daher zunächst durch Erhitzen einiger trockener Selencyanmetalle zu erhalten, z. B. Selencyanblei und Selencyanquecksilber. Diese Salze hat Crookes*) bereits dargestellt, ihre äusseren Eigenschaften stimmen mit denen der von mir erhaltenen überein, ich brauche also auf eine weitere Beschreibung derselben nicht einzugehen. Beim Erhitzen aber verhalten sie sich folgendermassen:

Das Selencyanblei scheint Krystallwasser zu enthalten, da es trotz lange anhaltenden Trocknens bei einer ziemlich hohen Temperatur nur kohlensaures Ammoniak als Sublimationsproduct gab, während ein Gemenge von Selen mit Selencyanblei im Rückstande blieb. Das Selencyanquecksilber aber, das man nach Crookes nur als ein Doppelsalz mit Chlorquecksilber erhalten kann, wenn man dieses zur Fällung anwendet, zeigt beim Erhitzen allerdings ähnliche Erscheinungen wie das Rhodanquecksilber, zeigt namentlich auch diese wurmförmigen Windungen, ohne aber etwas anderes als viel Selenwasserstoff zu geben. Ebensowenig gelang es bis jetzt, diese weissen Krystallblättchen durch Erhitzen von Selenmetallen in Schwefelkohlenstoffdampf darzustellen.

*) Ann. d. Chem. und Pharm. 78. 177.

Während dieser Versuche fand ich in Gmelins Handbuch der Chemie 4. Auflage, 4. Band S. 500, die Angabe, dass Berzelius beim Zusammenschmelzen von Selen mit wasserfreiem Blutlaugensalz die Entwicklung von Selenkohlenstoff bemerkt zu haben schien; ich suchte natürlich sogleich die Originalabhandlung*) auf, fand aber weiter nichts, als dass Berzelius den beim Zusammenschmelzen der beiden ebengenannten Körper auftretenden unangenehmen Geruch einem wahrscheinlichen Vorhandensein von Selenkohlenstoff zuschrieb.

Ich werde nun die wenigen Eigenschaften, die ich an diesem Körper wahrzunehmen Gelegenheit hatte, anführen:

Selen enthält er jedenfalls, da er dasselbe bei längerem Stehen an feuchter Luft abscheidet (was der Annahme, dass er Selenkohlenstoff ist, durchaus nicht widerspricht, indem ja auch Schwefelkohlenstoff bei gleichzeitiger Einwirkung von Wasser und Luft Schwefel abscheidet).

Anfangs ist er geruchlos, allmählig verdunstet er aber an der Luft, selbst in verschlossenen Gefässen und ertheilt der darin befindlichen Atmosphäre einen eigenthümlichen, unangenehmen, aber bei der geringen Menge doch nur schwachen Geruch.

Von Wasser, Alcohol und Aether wird er auf-

*) Schweigg. 31. 60.

genommen, die Lösungen auf einem Uhrglase verdunstet hinterlassen ihn in durch Selen etwas gerötheten microscopischen Nadeln.

Von Natronlauge einerseits, so wie von Salpetersäure anderseits wird er gleichfalls gelöst, beim Zusammenkommen der beiderseitigen Lösungen wurde Selen abgeschieden, doch waren die Mengen zu gering, als dass sich hätte untersuchen lassen, was weiter daraus geworden war.

Unter den übrigen Producten, die bei der trocknen Destillation der gelben Substanz noch ausserdem auftraten, befand sich ein durch seinen Geruch zugleich an Salzsäure und Selenwasserstoff erinnernder Körper, der nicht unwahrscheinlich zum Theil wasserfreie Ueberselenblausäure ist, was auch darin seine Bestätigung findet, dass die vorgelegte Natronlauge, verdünnt und mit saurer Eisenlösung darauf geprüft, eine momentane blutrothe Färbung zu erkennen gab. Im Rückstande blieb ein nicht näher untersuchtes Gemenge von Selen, vielleicht auch Hydromellon mit anderen Producten.

VERSUCH EINER DARSTELLUNG DES SELENCYANÄTHYLS.

Auf Anrathen des Herrn Professor Wöhler machte ich noch anhangsweise einen Versuch Selen-

cyankaliumlösung mit ätherschwefelsaurem Kali zu destilliren, um zu sehen, ob ich die Substanz, deren fürchterlicher Geruch bei meinen Arbeiten zuweilen das ganze Laboratorium verpestet hatte, in Gestalt von Selencyanäthyl erhalten könnte. Anfangs ging Wasser über, das aber immerhin schon einen ganz unangenehmen Geruch besass, allmählig wurde derselbe stärker, die Masse gerieth in starkes Schäumen, so dass die Erhitzung sehr vorsichtig geleitet werden musste, und zuletzt gingen einige Tropfen eines klaren gelblichen Oeles über, das einen äusserst unangenehmen Geruch besass und in Wasser etwas löslich zu sein schien. Es besass dieses Oel aber einen ganz anderen Geruch, als der meiner rothen und gelben Krystalle war, dagegen genau denselben, wie das in der Präparatensammlung des Laboratoriums befindliche Selenäthyl. Auch konnte durch Erwärmen desselben mit Natronlauge, Verdünnen und Zusatz von Eisenchlorid keine Spur von einer Selenblausäure nachgewiesen werden, während sich der Gehalt von Selen als solchen sehr leicht und schon beim Zusatz einer Säure durch einen rothen Niederschlag zu erkennen gab. Der in dem Kolben befindliche Rückstand enthielt noch viel Selen, ausserdem kohlensaures und schwefelsaures Kali, das Cyan aber schien durch die Einwirkung der Hitze zersetzt worden zu sein. Von einer genaueren Untersu-

chung hielt übrigens der fürchterliche Geruch zurück.

Zur Uebersicht erlaube ich mir die Hauptresultate dieser Arbeit in Folgendem zusammenzufassen:

1) Oxydirende Substanzen scheiden aus concentrirten Selencyankalium-Lösungen einen schönen rothen krystallinischen Körper ab, der aus Alcohol und Aether umkrystallisirt werden kann, und der seiner Entstehungsweise zufolge wohl Pseudoselencyan $= Cy^3 HSe^6$ (?) ist.

2) Derselbe geht bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor oder anderen Oxydationsmitteln in eine gelbe Substanz über, die ebenfalls aus Alcohol oder Aether umkrystallisirbar ist, und deren Reactionen mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit auf Ueberselenblausäure $= Cy^2 H^2 Se^6$ schliessen lassen.

3) Die concentrirte ätherische Lösung dieser gelben Substanz setzt sich leicht wieder in die rothe um unter Entwicklung von Blausäure und einer stark riechenden Aethylverbindung.

4) Die gelbe Substanz gibt beim Erhitzen weisse rhombische, äusserst feine Krystallblättchen von starkem Lichtbrechungsvermögen als Sublimationsproduct, die nach ihrer Entstehungsweise und Eigenschaften vielleicht Selenkohlenstoff $= CSe^2$ sein könnten.